

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>C07C 41/30, 43/15</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/59854</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 12. Oktober 2000 (12.10.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/02902 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 31. März 2000 (31.03.00) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 15 069.9      1. April 1999 (01.04.99)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MAAS, Heiko [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). <b>(74) Anwälte:</b> KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, ID, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING ALKAPOLYENYL COMPOUNDS USING CERTAIN COCATALYSTS <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKAPOLYENYLVERBINDUNGEN UNTER VERWENDUNG BESTIMMTER COCATALYSATOREN <b>(57) Abstract</b> The invention relates to a method for producing alkapolyenyl compounds by effecting the homogeneously catalyzed reaction of 1-substituted alka-2,7-dienes of formula (I) and/or of 3-substituted alka-1,7-dienes of formula (II), in particular, octa-2,7-dienylethers, in the presence of rhodium compounds, whereby at least one mineral acid and/or at least one inorganic halogenide is dissolved in the reaction mixture. In this method, mineral acids and/or inorganic halogenides are used as cocatalysts which are dissolved in the reaction mixture. The products which are produced by using the inventive method are used as intermediate products in the production of surface-active materials. <b>(57) Zusammenfassung</b> Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel (I) und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel (II), insbesondere Octa-2,7-dienylethern, in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, wobei man in dem Reaktionsgemisch wenigstens eine Mineralsäure und/oder wenigstens ein anorganisches Halogenid löst. In diesem Verfahren werden Mineralsäuren und/oder anorganische Halogenide als im Reaktionsgemisch gelöste Kokatalysatoren verwendet. Die Verfahrensprodukte finden als Zwischenprodukte Anwendung bei der Herstellung oberflächenaktiver Materialien.		

# *LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKAPOLYENYLVERBINDUNGEN UNTER VERWENDUNG BESTIMMTER COKATALYSATOREN

## 5

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen mit 1,3-konjugierten Dienen in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, die diesbezügliche Verwendung von Mineralsäuren und anorganischen Halogeniden als Cokatalysatoren und die Verwendung der Verfahrensprodukte bei der Herstellung oberflächenaktiver Materialien.

Langkettige Alkohole sind Grundbestandteil zahlreicher Tenside. Geeignete Alkohole lassen sich großtechnisch auf vielerlei Art gewinnen, beispielsweise über Oxosynthesen mit langkettigen Olefinen, Ziegler-Alkohol-Synthesen oder indem man sie aus natürlichen Quellen gewinnt. Kostengünstig ist insbesondere die Herstellung von Tensidalkoholen, die auf Butadien oder Derivaten davon als Bausteine basieren. Beispielsweise kann man verzweigte oder lineare Dodecanole durch geeignete Umsetzung von Dodecatrienylethern oder -estern gewinnen.

Eine Synthese geeigneter Polyenylverbindungen ist bekannt. So beschreibt die GB-A-1316725 die Rhodium-katalysierte Codimerisierung von 1-substituierten 2,7-Octadienen, wie 1-Acetoxy-2,7-octadien, 1-Methoxy-2,7-octadien und 1-Phenoxy-2,7-octadien, mit 1,3-konjugierten Dienen, wie 1,3-Butadien und Isopren, in Lösungsmitteln, wie Ethanol, Essigsäure, Aceton, Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, unter Verwendung verschiedener Rhodium-Verbindungen, wie Rhodiumtrichlorid, Rhodiumtribromid, Rhodiumtrinitrat, Dirhodiumtetraacetat, Tetrakis(ethylen)dichlordirhodium und Bis(cycloocta-1,5-dien)dichlordirhodium, und Zusatz verschiedener Polymerisationsinhibitoren, wie t-Butylcatechol, Phenothiazin, Tetrahydroxytitan und Titan-tetrachlorid, sowie phosphorhaltiger Verbindungen, wie Tri-n-butylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin und Triphenoxyphosphin.

Aufbauend auf diesen Katalysesystemen werden weiterentwickelte Verfahren beschrieben, die Vorschläge zur Erhöhung der Katalysatoraktivität machen.

Gemäß der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 77-38533 kann die katalytische Aktivität beispielsweise dadurch angehoben werden, dass man die Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff durchführt.

5

Die GB-A-2107700 schlägt vor, dem Reaktionsgemisch Chromhalogenide zuzusetzen. Es wird die Rhodium-katalysierte Codimerisierung von 1-Acetoxy-2,7-octadien oder 1-Phenoxy-2,7-octadien mit 1,3-Butadien unter Zusatz von  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Neben Rhodiumtrichlorid wird Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium verwendet.

Der Zusatz von Chromverbindungen und auch von organischen Halogeniden, wie Crotylchlorid oder Cinnamylchlorid, wird in der GB-A-2107701 für die Umsetzung von 1-Hydroxyalkoxy-2,7-octadienen oder Derivaten davon, wie 1-(2'-Hydroxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(2'-Acetoxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(2'-Methoxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(3'-Hydroxypropoxy)-2,7-octadien oder 1-(4'-Hydroxybutoxy)-2,7-octadien mit 1,3-Butadien als vorteilhaft beschrieben. Eine analoge Aussage ist der GB-A-2108104 im Hinblick auf die Umsetzung von 1-Acyloxy-2,7-octadienen, wie 1-Acetoxy-2,7-octadien, 1-Propionoxy-2,7-octadien oder 1-Pivaloxy-2,7-octadien, mit 1,3-Butadien zu entnehmen.

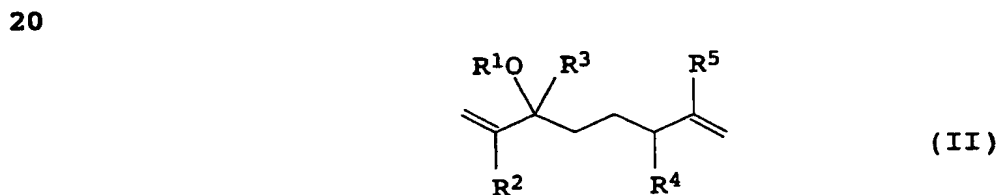
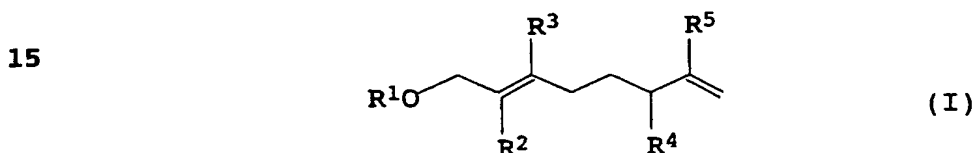
Obige Angaben werden von Bochmann et al. in Journal of Molecular Catalysis, 22 (1984) 363-365 und in Journal of Molecular Catalysis, 26 (1984) 79-88 weitgehend bestätigt. Es wird berichtet, dass organische Chloride mit aktivierten C-Cl-Bindungen, insbesondere Allylchloride, und auch hydratisiertes Chrom(III)-chlorid die Umsetzung von 1-Acetoxy-2,7-octadien mit 1,3-Butadien beschleunigen. Phosphine, Amine, molekularer Stickstoff, Wasser, Ethanol und auch ionische Chloride, beispielsweise  $\text{NMe}_4^+\text{Cl}^-$ , sollen dagegen die Reaktion verlangsamen, weshalb der Effekt von hydratisiertem Chromtrichlorid nicht verstanden wird. Im Übrigen führt die Verwendung der Chromverbindung zu einem heterogenen System, in dem die Chromverbindung die feste Phase bildet und der Katalysator in der flüssigen Phase gelöst ist. Dies ist verfahrenstechnisch kritisch.

Die in dieser Hinsicht vorteilhaften, weil in der Regel im Reaktionsmedium löslichen organischen Halogenide vermögen dagegen oftmals keine ausreichende Aktivitätssteigerung zu bewirken. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Alkapolyenylether umgesetzt werden sollen, also beispielsweise im Hinblick auf die wirtschaftlich bedeutsame Synthese von Dodecatrienylethern, wie Methoxydodecatrienylverbindungen.

## 3

Die Aufgabe, ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von substituierten Alkadienen mit 1,3-konjugierten Dienen in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen zur Verfügung zu stellen, löst die vorliegende Erfindung überraschenderweise durch den Einsatz von Mineralsäuren und anorganischen Halogeniden, die im Reaktionsgemisch gelöst werden können.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel II,



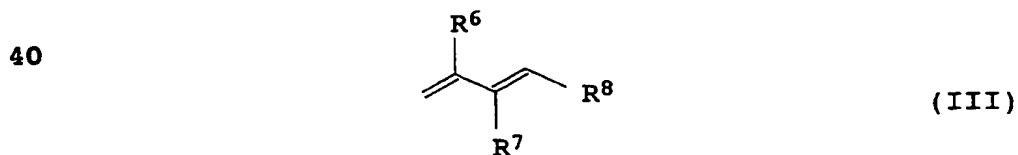
25

worin

30  $R^1$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkanoyl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryloyl oder  $C_7$ - $C_{18}$ -Aralkyl steht, und

35  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen,

mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,



45 worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und

R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht,

- 5 in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man wenigstens eine Mineralsäure und/oder wenigstens ein anorganisches Halogenid im Reaktionsgemisch löst.

Unter einer homogen katalysierten Umsetzung wird erfindungsgemäß  
10 verstanden, dass die katalysierenden Bestandteile, also Katalysatoren und Cokatalysatoren, keine heterogene Phase, d.h. unter Reaktionsbedingungen insbesondere keine feste Phase, ausbilden. Sie gehören in der Regel der Phase an, in der die Umsetzung der Reaktanden eines Reaktionsgemisches stattfindet. Das Reaktionsge-  
15 misch selbst kann ein- oder auch mehrphasig sein. Ist das Reaktionsgemisch mehrphasig, so können sich die katalysierenden Bestandteile und/oder die Reaktanden auch auf zwei, drei oder gegebenenfalls mehrere Phasen verteilen. Die Umsetzung kann in einem solchen Fall nur in einer Phase, in beiden Phasen oder gegebenen-  
20 falls auch in mehr als zwei Phasen stattfinden.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Reaktionsgemisch einphasig und diese Phase ist flüssig. Gemäß einer besonderen Ausführungsform ist das Reaktionsgemisch mehrpha-  
25 sig, und die Phasen sind flüssig und/oder gasförmig. Bei einem zweiphasigen Gemisch ist in der Regel eine Phase flüssig und die andere gasförmig. Bei einem dreiphasigen Gemisch sind in der Regel zwei Phasen flüssig und eine gasförmig, beispielsweise Flüssig/Flüssig-Gemische, wie Reaktionsgemische aus organischer Flüssigkeit und wässriger Flüssigkeit sowie einer gasförmigen Phase  
30 aus gasförmigen Reaktanden, beispielsweise unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Dienen der Formel (III) wie Butadien, und/oder Cokatalysatoren. Ein Teil der in der gasförmigen Phase vorhandenen Bestandteile ist in der Regel auch in der (oder den) flüssi-  
35 gen Phase(n) gelöst.

Zu erfindungsgemäß geeigneten Mineralsäuren gehören beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, HBF<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub> und HSbF<sub>6</sub>. Bevorzugt ist Chlorwasserstoffsäure. Mineralsäuren können im Reaktionsgemisch gelöst werden,  
40 indem man die Mineralsäuren als solche oder Mineralsäurelösungen mit den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches vermischt. Verwendet man Mineralsäurelösungen, so sind wässrige Lösungen, also insbesondere Salzsäure, bevorzugt.

## 5

Zu geeigneten anorganischen Halogeniden gehören beispielsweise Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallchloride und -bromide sowie Chloride und Bromide von Elementen der Hauptgruppen III, IV, V und VI. Als vorteilhaft haben sich diejenigen Halogenide erwiesen, die hydrolyseempfindlich sind, die also mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Halogensäuren reagieren. So können in situ Halogensäuren gebildet werden. Chloride sind in der Regel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und vor allem  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{WCl}_6$ . Die anorganischen Halogenide sind in der Regel fest oder flüssig. Sind sie fest, so lösen sich geeignete Halogenide wie  $\text{WCl}_6$  in ausreichenden Mengen im Reaktionsgemisch. Die Halogenide können als solche oder in gelöster Form mit den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches zusammengebracht werden. Verwendet man Lösungen, so sind wässrige Lösungen bevorzugt.

Geeignete Mengen an gelöster Mineralsäure und/oder gelöstem anorganischen Halogenid liegen im Bereich von 1 bis  $10^5$  mol, vorzugsweise von 5 bis  $10^3$  mol pro Grammatom Rhodium. In Bezug auf die Menge an umzusetzendem Alkadien verwendet man in der Regel einen Unterschuss an gelöster Mineralsäure und/oder gelöstem anorganischen Halogenid, vorzugsweise in Molverhältnissen von 0,5 bis  $10^{-3}$ . Demnach sollten die erfindungsgemäßen Cokatalysator im Reaktionsgemisch eine Löslichkeit von wenigstens etwa 10 mg/l aufweisen. Bevorzugt sind Löslichkeiten von wenigstens 50 mg/l und insbesondere von wenigstens 100 mg/l.

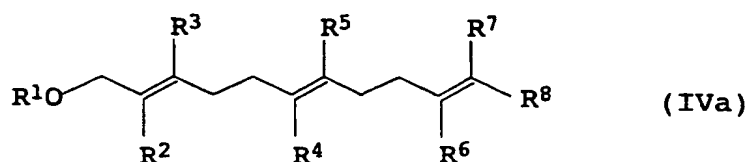
Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Umsetzung in Gegenwart weiterer Verbindungen durch, die im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Reaktionstyp, insbesondere auf Reaktionsrate und Selektivität, bekanntermaßen eine günstige Wirkung ausüben. Zu nennen ist in diesem Zusammenhang beispielsweise Wasserstoffgas, das in der Regel unter moderatem Druck, vorzugsweise mit 5 bis 20 bar, zugesetzt wird. Auch der Zusatz organischer Halogenide kann von Vorteil sein. In diesem Zusammenhang wird auf die in der GB-A-2107701 und der GB-A-2108104 beschriebenen organischen Halogenide verwiesen. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere Benzotrichlorid, Allylchlorid, Crotylchlorid, Benzylidenchlorid und Zimtsäurechlorid. Die Menge an gelöstem organischen Halogenid liegt in der Regel in dem Größenbereich, der erfindungsgemäß für die Mengen an gelöster Mineralsäure und/oder anorganischen Halogeniden gewählt wird.

## 6

Die Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III führt in der Regel zu einem Gemisch aus linearen und verzweigten Alkapolyenylverbindungen, insbesondere den Verbindungen der Formeln IVa, IVb und IVc:

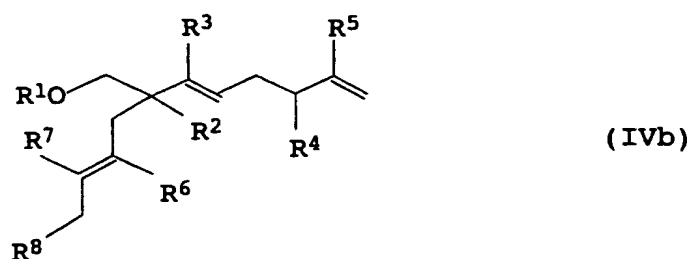
5

10

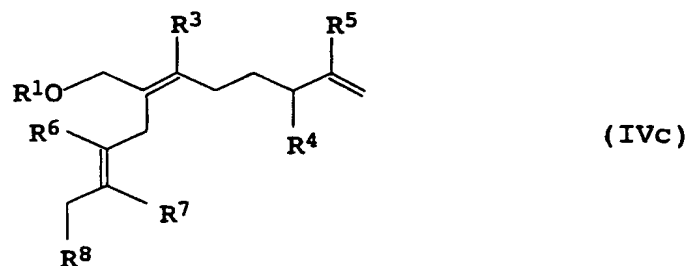


15

20



25



30

worin  $R^1$  bis  $R^8$  die oben genannten Bedeutungen besitzen, wobei es im Laufe der erfindungsgemäß katalysierten Reaktion zu einer Isomerisierung der Doppelbindungen kommen kann.

35 Das Verhältnis von Verbindungen der Formel IVa zu Verbindungen der Formeln IVb und/oder IVc wird als n/iso-Verhältnis bezeichnet. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische weisen in der Regel ein n/iso-Verhältnis von 0,2 bis 2,5 auf.

40

Auch die Umsetzung von 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel II mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III führt in der Regel zu einem komplexen Gemisch aus linearen und verzweigten Alkapolyenylverbindungen.

45



Der Ausdruck C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht für lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl und n-Hexyl. Bevorzugt sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl.

Der Ausdruck C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-O-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

10 Der Ausdruck Alkanoyl steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C(O)-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

Der Ausdruck Alkanoyloxy steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C(O)O-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

15

Der Ausdruck Halogen steht beispielsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

Der Ausdruck C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht für cyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Der Ausdruck C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl steht für aromatische Reste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Phenyl, Naphthyl und Biphenyl. Bevorzugt ist Phenyl.

Der Ausdruck C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl steht für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C(O)-, worin C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

30

C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen-, worin C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen von den zuvor genannten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen abgeleitet ist und beispielsweise für Methylen, 1,1- und 1,2-Ethylen, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Propylen steht. Bevorzugt ist Benzyl.

35

Beispiele für Hydroxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Hydroxymethyl, 2-Hydroxyeth-1-yl, 3-Hydroxyprop-1-yl, 4-Hydroxybut-1-yl. Bevorzugt ist 2-Hydroxyeth-1-yl.

40

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Methoxymethyl, 2-Methoxyeth-1-yl, 3-Methoxyprop-1-yl, 4-Methoxybut-1-yl.

45 Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Acetoxymethyl, 2-Acetoxyeth-1-yl, 3-Acetoxyprop-1-yl, 4-Acetoxybut-1-yl.

Beispiele für Halogen-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Trifluormethyl und Trichlormethyl.

- 5 Der Ausdruck C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht für einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die von den zuvor definierten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten abgeleitet sind, beispielsweise Prop-2-en-1-yl und But-3-en-1-yl.
- 10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Alkadienylether umgesetzt, also beispielsweise diejenigen 1-substituierten Alka-2,7-diene der Formel I und/oder die 3-substituierten Alka-1,7-diene der Formel II, in denen R<sup>1</sup> für gegebenenfalls einfach, zweifach oder dreifach durch Hydroxy,
- 15 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy, insbesondere Acetoxy, und/oder Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, insbesondere Phenyl, oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl, insbesondere Benzyl, steht.
- 20 Gemäß einer ganz bevorzugten Ausführungsform setzt man 1-Alkoxyalka-2,7-diene, insbesondere 1-Methoxyalka-2,7-diene und/oder 3-Alkoxyalka-1,7-diene, insbesondere 3-Methoxyalka-1,7-diene, um.

- Alternativ kann man 1-Hydroxyalkoxyalka-2,7-diene, insbesondere
- 25 1-(2'-Hydroxyethoxy)alka-2,7-diene und/oder 3-Hydroxyalkoxyalka-1,7-diene, insbesondere 3-(2'-Hydroxyethoxy)alka-1,7-diene, umsetzen.

- Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform setzt man 1-substituierte Octa-2,7-diene und/oder 3-substituierte Octa-1,7-diene
- 30 um, d. h., Verbindungen der Formel I bzw. II, worin R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> für Wasserstoff stehen.

- Gemäß einer besonderen, bevorzugten Ausführungsform setzt man
- 35 1-Methoxyocta-2,7-dien und/oder 3-Methoxyocta-1,7-dien um.

Alternativ kann man 1-(2'-Hydroxyethoxy)octa-2,7-dien und/oder 3-(2'-Hydroxyethoxy)octa-1,7-dien umsetzen.

- 40 Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Edukte kann in an sich bekannter Weise erfolgen (A. Behr in "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol. 5, S. 3-73, 1984 sowie die darin zitierte Literatur). Im Prinzip werden 1,3-konjugierte Diene, beispielsweise diejenigen der Formel III, mit entsprechenden Carbonsäuren
- 45 oder Alkoholen umgesetzt. Verwendet man Carbonsäuren, so erhält man Alka-2,7-dien-1-olatester und/oder Alka-1,7-dien-3-olatester. Verwendet man Alkohole, so erhält man Alka-2,7-dien-1-olatether

und/oder Alka-1,7-dien-3-olatether. So kann man einerseits Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Benzoesäure, mit 1,3-Butadien zu 1-Acyloxyocta-2,7-dienen und/oder 3-Acyloxyocta-1,7-dienen umsetzen. Andererseits kann man Alkohole, beispielsweise Alkanole, wie Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol, Phenol oder Benzylalkohol, mit 1,3-Butadien zu den entsprechenden 1-Alkoxyocta-2,7-dienen und/oder 3-Alkoxyocta-1,7-dienen, 1-Hydroxyalkoxyocta-2,7-dienen und/oder 3-Hydroxyalkoxyocta-1,7-dienen, 1-Aryloxyocta-2,7-dienen und/oder 3-Aryloxyocta-1,7-dienen bzw. 1-Aralkoxyocta-2,7-dienen und/oder 3-Aralkoxyocta-1,7-dienen umsetzen. Für diese Art von Umsetzung eignen sich beispielsweise Katalysatoren auf Palladiumbasis, wie Palladiumacetat, und Phosphorverbindungen, wie Triarylphosphine oder Triarylphosphite, beispielsweise Triphenylphosphin oder Tris(o-tolyl)phosphit.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man 1,3-konjugierte Diene der Formel III um, worin  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl stehen und  $R^8$  Wasserstoff ist. Stehen  $R^6$  und/oder  $R^7$  für  $C_1-C_6$ -Alkyl, so ist Methyl bevorzugt.

Gemäß einer ganz besonderen Ausführungsform sind  $R^6$  und  $R^7$  Wasserstoff, und  $R^8$  steht für Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl, insbesondere Methyl, oder  $C_2-C_8$ -Alkenyl, insbesondere But-3-en-1-yl.

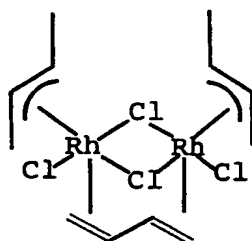
Vor allem setzt man die 1,3-konjugierten Diene Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Piperlylen, Octa-1,3,7-trien, 2,6-Dimethylocta-1,3,7-trien, 2,7-Dimethylocta-1,3,7-trien und insbesondere 1,3-Butadien um.

Die erfindungsgemäß umzusetzenden 1,3-konjugierten Diene sind in an sich bekannter Weise herstellbar oder können kommerziell bezogen werden.

Das bei der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzte molare Verhältnis von Alkadienen zu 1,3-konjugierten Dienen liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 2:1 bis 1:5 und insbesondere 1:1 bis 1:3. Dabei kann die Alkadienkomponente eine im Wesentlichen reine Verbindung sein, es kann sich aber auch um ein Gemisch mehrerer Verbindungen handeln, insbesondere um ein Gemisch aus 1-substituierten Alka-2,7-dienen und 3-substituierten Alka-1,7-dienen. Derartige Gemische werden häufig als Verfahrensprodukte bei der Herstellung dieser Verbindungen erhalten. Werden Gemische umgesetzt, so sind diejenigen bevorzugt, die reich an 1-substituierten Alka-2,7-dienen sind. Vorteilhaft sind Gemische mit wenigstens 80 % und insbesondere mit

wenigstens 95 % 1-substituierten Alka-2,7-dienen. Auch bei den 1,3-konjugierten Dienen kann es sich um Gemische mehrerer Verbindungen handeln, bevorzugt sind aber die im Wesentlichen reinen Verbindungen, wie sie beispielsweise zur Synthese angeboten werden, d. h. mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99 %.

Zu geeigneten Rhodium-Verbindungen gehören beispielsweise anorganische oder organische Rhodium-Salze sowie organische Rhodium-Komplexverbindungen. Bei den anorganischen Salzen handelt es sich in der Regel um Rhodium(III)-Salze mit gängigen Anionen, beispielsweise Chlorid, Bromid oder Nitrat. Bei den organischen Salzen handelt es sich in der Regel um Rhodium(III)-Salze mit gängigen Carboxylaten, beispielsweise Acetat, oder Acetylacetonaten. Bei den Komplexverbindungen handelt es sich insbesondere um  $\pi$ -Allyl-Komplexe, in denen das Rhodium ebenfalls in der formalen Oxidationsstufe III vorliegt, beispielsweise Tetrakis( $\pi$ -allyl)dichlordirrhodium, Tetrakis(ethylen)dichlordirrhodium und Bis(cycloocta-1,5-dien)dichlordirrhodium. Insbesondere bevorzugt ist Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirrhodium der Formel



Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in Gegenwart einer oder mehrerer Rhodium-Verbindungen durchgeführt werden. Vorzugsweise setzt man Rhodium-Verbindungen in Mengen ein, die im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$ , vorzugsweise  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  und insbesondere  $2 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-4}$  Grammatom Rhodium pro Mol Alkadien liegen.

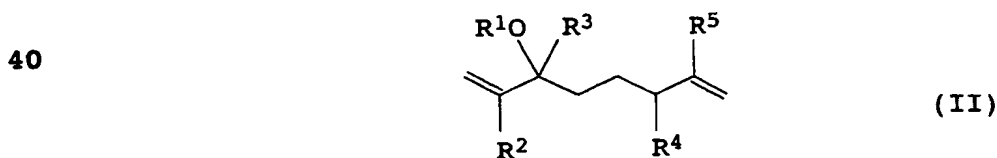
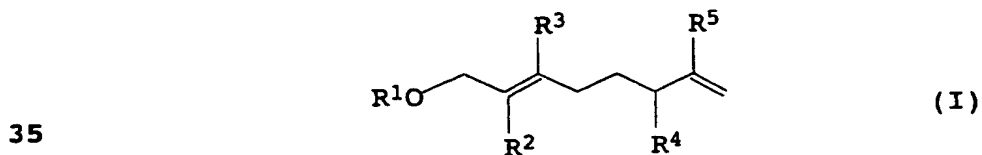
Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel in einem geeigneten Reaktor, beispielsweise einem Autoklaven, bei Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 250 °C, vorzugsweise 60 °C bis 130 °C, durchgeführt. Im Hinblick auf die Katalysatorstabilität kann es von Vorteil sein, bei relativ niedrigen Temperaturen zu arbeiten, beispielsweise im Bereich von 60 °C. Die Reaktion kann auch unter Druck, beispielsweise in einem Bereich von 5 bis 20 bar, durchgeführt werden, nämlich insbesondere dann, wenn eine gasförmige Komponente, wie Wasserstoff, dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird.

## 11

Weitere Ausführungsformen ergeben sich durch zweckmäßige Kombination vorstehend beschriebener besonderer und/oder bevorzugter Ausführungsformen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemisches aus Alkapolyenylverbindungen bei der Herstellung von oberflächenaktiven Materialien, wie Tensiden und Detergenzien. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte dienen insbesondere als
- 10 Zwischenprodukte bei der Herstellung langkettiger Fettalkohole mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen. Insbesondere eignen sich die Verfahrensprodukte zur Herstellung von verzweigten und/oder linearen Dodecanolen, beispielsweise Laurylalkohol. Als Zwischenprodukte können die Verfahrensprodukte in der Form eingesetzt
- 15 werden, wie sie durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, oder sie können zunächst aufgearbeitet werden, beispielsweise indem das n/iso-Verhältnis erhöht wird. Gegenenfalls vorhandenes Wasser und/oder niedrig siedende Nebenprodukte, wie Octatrien, können beispielsweise durch eine destillative Aufarbeitung des Verfahrensproduktes abgetrennt werden. Der Katalysator
- 20 kann gegebenenfalls mit dem verbleibenden Sumpf in die Reaktion zurückgeführt werden.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wenigstens einer Mineralsäure und/oder wenigstens eines anorganischen Halogenids als im Reaktionsgemisch gelöster Cokatalysator bei der in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen homogen katalysierten Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/ oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel
- 30 II,

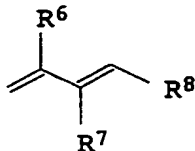


- worin R¹ für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy,
- 45 C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Aryloyl oder C₇-C₁₈-Aralkyl

## 12

steht, und  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen, mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,

5



(III)

10

worin  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen, und  $R^8$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl steht.

15

Unter Cokatalysator versteht man im vorliegenden Fall Verbindungen, welche die katalytische Aktivität von Rhodium-Katalysatoren bei der erfindungsgemäßen, homogen katalysierten Umsetzung in günstiger Weise beeinflussen, beispielsweise die Reaktionsrate

20 und/oder die Selektivität erhöhen. Bevorzugte Ausführungsformen dieser erfindungsgemäßen Verwendung ergeben sich im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

## Beispiele

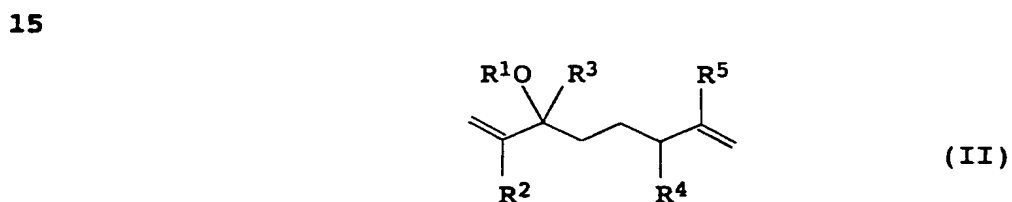
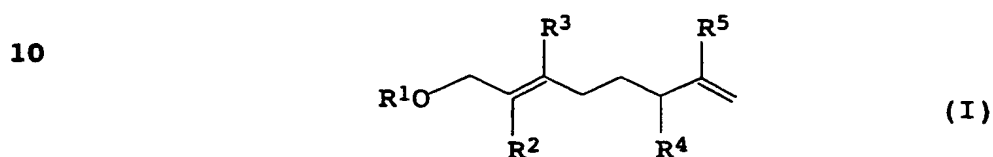
- 30 In einem ausgeheizten Glasautoklav (Vergleichsbsp. und Bsp. 1, 2, 5: 50 ml; Bsp. 3, 4, 6-8: 250 ml) wurden Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium (Rh-Komplex), 1-Methoxy-2,7-octadien (MOOD) und gegebenenfalls Mineralsäure, anorganisches Halogenid und/oder organisches Halogenid (Bsp. 4: 0,50 g Benzotrichlorid)
- 35 vorgelegt. Bei 0 °C wurde Butadien einkondensiert. Der Ansatz wurde 2 Stunden auf 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und gaschromatographisch (Säule: OV-1-DF-0,25 (50 m x 0,32 mm) mit FID analysiert. Als interner Standard wurde Dodecan verwendet, entweder als Zusatz im Reaktionsgemisch (Vergleichsbsp. und Bsp. 1, 2, 5: etwa 0,80 g) oder durch Zugabe bei
- 40 der gaschromatographischen Analyse. Die eingesetzten Eduktmengen, der Umsatz an 1-Methoxyocta-2,7-dien, die Reaktionsrate, ausgedrückt als die in 1 Stunde umgesetzte Anzahl an 1-Methoxyocta-2,7-dien-Molekülen pro Rhodiumatom, und die Selektivität mit
- 45 Bezug auf Methoxydodecatrienyl-Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Beispiel	Rh-Komplex [mg]	MOOD [g]	Butadien [g]	Zusatz		Umsatz [%]	Reaktions- rate [mol/mol·h]	Selektivität [%]
				Art	[g]			
Vergleich	6,5	3,50	3,2	-	-	35,5	174	97,0
1	6,5	3,50	4,0	GeCl <sub>4</sub>	1,10	83,9	411	87,0
2	6,8	3,50	3,2	WCl <sub>6</sub>	0,20	56,1	263	93,0
3	6,5	35	40,6	GeCl <sub>4</sub>	1,05	52,1	2554	100,0
4	3,25	35	42,5	GeCl <sub>4</sub>	0,50	33,4	3227	99,7
5	6,6	3,50	3,2	HCl; aq. 10 %	0,05	91,6	442	62,0
6	6,6	35	28,7	HCl; aq. 32 %	0,58	62,9	3039	97,9
7	6,7	35	35,5	HCl; aq. 32 %	1,86	75,9	3610	96,6
8	3,25	35	32,5	HCl; aq. 32 %	0,93	43,5	4262	96,6

## Patentansprüche

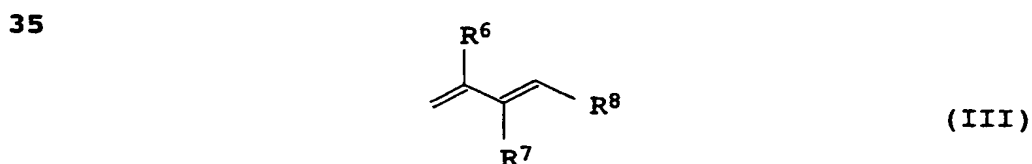
1. Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch  
 5 homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten  
 Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten  
 Alka-1,7-dienen der Formel II,



worin

- 25 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach,  
 zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ary-  
 loyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht, und  
 30 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,

mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,



worin

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und  
 45 R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht,

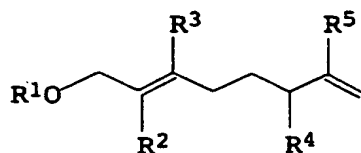


## 15

in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens eine Mineralsäure und/oder wenigstens ein anorganisches Halogenid im Reaktionsgemisch löst.

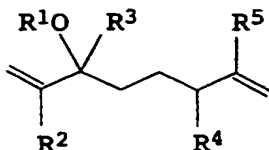
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch zweiphasig ist, wobei eine Phase flüssig und die andere Phase gasförmig ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
10 Reaktionsgemisch dreiphasig ist, wobei zwei Phasen flüssig sind und eine Phase gasförmig ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlorwasserstoffsäure, vorzugsweise  
15 Salzsäure, verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Chloride, insbesondere  $\text{GeCl}_4$  und/oder  $\text{WCl}_6$ , verwendet.  
20
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man außerdem Wasserstoff zusetzt und/oder wenigstens ein organisches Halogenid im Reaktionsmedium löst.  
25
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Phenyl steht.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  Wasserstoff sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
35 gekennzeichnet, dass man Rhodium(III)-Salze, insbesondere Rhodiumtrichlorid, und/oder  $\pi$ -Allyl-Komplexverbindungen des Rhodiums, insbesondere Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium, verwendet.
- 40 10. Verwendung wenigstens einer Mineralsäure und/oder wenigstens eines anorganischen Halogenids als im Reaktionsgemisch gelöster Cokatalysator bei der in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen homogen katalysierten Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten  
45 Alka-1,7-dienen der Formel II,

5



(I)

10

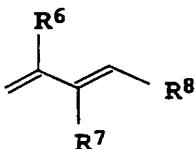


(II)

15

worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht, und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,

20



(III)

25

worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht.

30

11. Verwendung nach Anspruch 10 in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

35

12. Verwendung eines nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen Gemisches bei der Herstellung von Tensiden und Detergenzien.

40 2510/iT

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02902

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C41/30 C07C43/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 316 725 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES) 16 May 1973 (1973-05-16) cited in the application page 1, line 1 - line 53; example 2; table 1	1,2,5, 8-12
A	GB 2 107 700 A (ICI) 5 May 1983 (1983-05-05) cited in the application the whole document	1
X		12
A	GB 2 107 701 A (ICI) 5 May 1983 (1983-05-05) cited in the application examples 1,5	1
X	page 1, line 31 - line 33	12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2000

Date of mailing of the international search report

06/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02902

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 108 104 A (ICI) 11 May 1983 (1983-05-11) cited in the application examples	1
X	page 1, line 16 - line 17 ---	12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A02, AN 1975-41930w XP002145170 & JP 05 001376 B (MITSUBISHI CHEM IND), 22 May 1975 (1975-05-22) abstract -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02902

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1316725 A	16-05-1973	JP 48043088 B	17-12-1973
		JP 54000883 B	18-01-1979
		JP 48040329 B	30-11-1973
		JP 48040333 B	30-11-1973
		DE 2103163 A	09-09-1971
		FR 2077072 A	15-10-1971
		NL 7101050 A,B,	30-07-1971
		US 3981907 A	21-09-1976
GB 2107700 A	05-05-1983	NONE	
GB 2107701 A	05-05-1983	NONE	
GB 2108104 A	11-05-1983	NONE	
JP 5001376 B	19-07-1985	JP 1791319 C	14-10-1993
		JP 60135648 A	19-07-1985
		US 4520780 A	04-06-1985



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02902

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C41/30 C07C43/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 316 725 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES) 16. Mai 1973 (1973-05-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 53; Beispiel 2; Tabelle 1	1, 2, 5, 8-12
A	GB 2 107 700 A (ICI) 5. Mai 1983 (1983-05-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
X		12
A	GB 2 107 701 A (ICI) 5. Mai 1983 (1983-05-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1, 5	1
X	Seite 1, Zeile 31 - Zeile 33	12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: onales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02902

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 108 104 A (ICI) 11. Mai 1983 (1983-05-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1
X	Seite 1, Zeile 16 - Zeile 17 ---	12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A02, AN 1975-41930w XP002145170 & JP 05 001376 B (MITSUBISHI CHEM IND), 22. Mai 1975 (1975-05-22) Zusammenfassung -----	1



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02902

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1316725 A	16-05-1973	JP 48043088 B	17-12-1973
		JP 54000883 B	18-01-1979
		JP 48040329 B	30-11-1973
		JP 48040333 B	30-11-1973
		DE 2103163 A	09-09-1971
		FR 2077072 A	15-10-1971
		NL 7101050 A,B,	30-07-1971
		US 3981907 A	21-09-1976
<hr/>			
GB 2107700 A	05-05-1983	KEINE	
<hr/>			
GB 2107701 A	05-05-1983	KEINE	
<hr/>			
GB 2108104 A	11-05-1983	KEINE	
<hr/>			
JP 5001376 B	19-07-1985	JP 1791319 C	14-10-1993
		JP 60135648 A	19-07-1985
		US 4520780 A	04-06-1985

